

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.7.2004

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月31日

出願番号
Application Number: 特願2003-373732
[ST. 10/C]: [JP2003-373732]

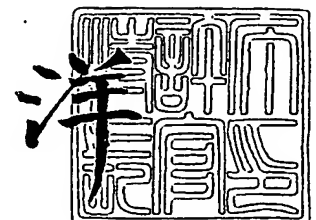
出願人
Applicant(s): 三洋化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P6001
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09K 3/16
【発明者】
 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
 【氏名】 徳永 浩信
【特許出願人】
 【識別番号】 000002288
 【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社
 【代表者】 家永 昌明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033031
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記の (A) と (B) がらなり、(A) と (B) の屈折率の差が 0.01 以下、かつ溶解度パラメーター (SP 値) の差が 1.5 以下である透明性樹脂組成物。

(A) : $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を有する芳香環含有親油性ブロック (a1)、 $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値と空气中で $250 \sim 380^\circ\text{C}$ の熱減量開始温度を有する親水性ブロック (a2) および 1.540 以上の屈折率を有し、(B) との SP 値の差が 0~0.5 である透明性樹脂ブロック (b) で構成されるブロックポリマー

(B) : 1.540 以上の屈折率および 9.5~16.0 の SP 値を有する透明性樹脂

【請求項 2】

(a2) がアニオン性およびノニオン性の親水性ブロックからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

(a2) が数平均分子量 $600 \sim 3,000$ のビスフェノールエチレンオキシド付加物である請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

(b) がポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる透明性樹脂のブロックである請求項 1~3 のいずれか記載の組成物。

【請求項 5】

(B) がポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる透明性樹脂である請求項 1~4 のいずれか記載の組成物。

【請求項 6】

(A) と (B) の重量比が $1/99 \sim 40/60$ である請求項 1~5 のいずれか記載の組成物。

【請求項 7】

さらに、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、イオン性液体および相溶化剤からなる群から選ばれる添加剤 (C) を含有させてなる請求項 1~6 のいずれか記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1~7 のいずれか記載の組成物を成形してなる、ヘーズが 10% 以下である成形体。

【請求項 9】

請求項 8 記載の成形体に塗装および/または印刷を施してなる成形物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】透明性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は永久帯電防止性に優れた成形体用の熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、透明性を有し、かつ永久帯電防止性および機械特性に優れた成形体用の熱可塑性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂の透明性を損なうことなく帯電防止性を付与する方法としては、界面活性剤を表面に塗布したり、練り込む方法が広く知られている。ところが、このような方法では、界面活性剤が容易に水洗や摩擦により除去され永久帯電防止性を付与することが困難であった。そこで、透明性を維持しつつ永久帯電防止性を付与する方法として、(1) スルホン酸塩基と縮合多環炭化水素骨格を有するポリエーテルエステルおよびイオン性帯電防止剤をポリカーボネート樹脂に添加する方法(例えば、特許文献1参照)、(2) スルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸およびハロゲン原子含有ジオールからなるポリエーテルエステルをポリカーボネート樹脂に添加する方法(例えば、特許文献2参照)などが提案されている。

【0003】

【特許文献1】特開平10-338740号公報

【特許文献2】特開平9-25335号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記(1)および(2)の方法では、透明性は維持されるが、帯電防止剤と樹脂との相溶性が悪く、樹脂の機械特性が低下し、また、経時で透明性が損なわれるという問題がある。本発明の目的は、透明性に優れ、かつ永久帯電防止性および機械特性にも優れた成形体用の熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、下記の(A)と(B)からなり、(A)と(B)の屈折率の差が0.01以下、かつ溶解度パラメーター(以下、SP値と略記)の差が1.5以下である透明性樹脂組成物

(A): $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を有する芳香環含有親油性ブロック(a1)、 $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値と空气中で250~380℃の熱減量開始温度を有する親水性ブロック(a2)および1.540以上の屈折率を有し、(B)とのSP値の差が0~0.5である透明性樹脂ブロック(b)で構成されるブロックポリマー

(B): 1.540以上の屈折率および9.5~16.0のSP値を有する透明性樹脂; 該組成物を成形してなる、ヘーズが10%以下である成形体; 該成形体に塗装および/または印刷を施してなる成形物品である。

【発明の効果】

【0006】

本発明の透明性樹脂組成物は下記の効果を奏することから極めて有用である。

(1) 該樹脂組成物を成形してなる成形体は、永久帯電防止性、機械特性および耐水性に優れる。

(2) 該樹脂組成物を成形してなる成形体は、従来の技術では達し得なかった優れた透明性を有する。

(3) 該樹脂組成物を成形してなる成形体は、塗装性および/または印刷特性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明における (A) は、 $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を有する芳香環含有親油性ブロック (a1)、 $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値および空気中で $250 \sim 380^\circ\text{C}$ の熱減量開始温度を有する親水性ブロック (a2) および 1.540 以上の屈折率を有し、透明性樹脂 (B) との SP 値の差が $0 \sim 0.5$ である透明性樹脂ブロック (b) で構成されるブロックポリマーである。

[芳香環含有親油性ブロック (a1)]

(a1) を構成する芳香環としては、例えば炭素数 (以下、C と略記) $6 \sim 30$ のベンゼン核含有芳香環、例えばベンゼン、ナフタレン、フルオレンおよびアントラセン環、および $C4 \sim 30$ の複素環、例えばピロール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリジン、イミダゾリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンおよびイミド環が挙げられる。

【0008】

(a1) には、芳香環単独 (a11)、芳香環が主鎖を構成するもの (a12) および芳香環を側鎖に有するもの (a13) が含まれる。

【0009】

(a11) には、前記の芳香環を含有する化合物、例えば $C6 \sim 30$ のベンゼン核含有化合物、例えばベンゼン、ナフタレン、フルオレンおよびアントラセン、および $C4 \sim 30$ の複素環含有化合物、例えばピロール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリジン、イミダゾリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンおよびグルタルイミドが含まれる。

(a12) には、芳香環が非イオン性分子鎖 (c) で隔てられたポリマーが含まれる。

(c) には、2 価の炭化水素基；エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合およびシロキシ結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の結合を有する 2 価の有機基；および窒素原子または酸素原子を含む複素環構造を有する 2 価の有機基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の 2 価の有機基が含まれる。

【0010】

2 価の炭化水素基としては、例えば $C1 \sim 18$ (好ましくは $2 \sim 8$) の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基 [例えばアルキレン基 (例えばエチレン基、ブチレン基、およびヘキサメチレン基) およびアルケニレン基 (例えばエテニレン基、ブテニレン基およびヘキセニレン基)]、 $C6 \sim 20$ の芳香族炭化水素基 (例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基およびフルオレン基) および $C4 \sim 15$ の脂環式炭化水素基 (例えばシクロヘキシレン基およびシクロオクチレン基) が挙げられる。

エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合およびシロキシ結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の結合を有する 2 価の有機基としては、(ポリ) オキシアルキレン基；上記に相当する (酸素原子がイオウ原子に置き換った) モノーおよびポリチオエーテルの SH 基を除いた残基；ポリエステルまたはポリアミドから水酸基、カルボキシル基および／またはアミノ基を除いた残基；ポリウレタンまたはポリウレアから水酸基、アミノ基および／またはイソシアネート基を除いた残基；ポリカーボネート [後述する 2 価フェノールとホスゲンとから誘導される] から水酸基を除いた残基；ポリオルガノシロキサンの水酸基を除いた残基等が挙げられる。

【0011】

これらの (c) のうち後述の透明性樹脂 (B) との分散性の観点から好ましいのは、2 価の炭化水素基およびエーテル結合を有する 2 価の有機基、さらに好ましいのは $C2 \sim 8$ のアルキレン基、および (ポリ) オキシアルキレン ($C2 \sim 4$) 基、特に (ポリ) オキシエチレン基および (ポリ) オキシプロピレン基である。

(c) の分子量は、帯電防止性の観点から好ましくは数平均分子量 $28 \sim 10,000$

[以下、Mnと略記。測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による]、さらに好ましくはMn100~5,000である。

【0012】

Mnの測定条件は以下の通りである (以下、Mnは同条件で測定)。

装置 : 高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

溶媒 : オルトジクロロベンゼン

基準物質 : ポリスチレン

サンプル濃度 : 3mg/ml

カラム固定相 : PLgel MIXED-B

カラム温度 : 135℃

【0013】

(a12) としては、二官能性芳香環含有化合物 [例えばジカルボン酸 (C8~30、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸)、2価フェノール (C6~30、例えばハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールFおよびビスフェノールA)、ジオール (C8~30、例えばキシリレングリコール) およびジアミン (C6~30、例えばフェニレンジアミンおよびキシリレンジアミン)] と該二官能性芳香環含有化合物と反応性の二官能性化合物 [例えば芳香環を含有しないもの [ジオール (C2~30、例えばエチレングリコールおよび1,6-ヘキサングリコール)、ジアミン (C2~30、例えばエチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミン) およびジカルボン酸 (C2~30、例えばシュウ酸、コハク酸およびグルタル酸)] および芳香環を含有するもの [例えば上記例示した二官能性芳香環含有化合物]] との縮合物 (分子量250~Mn20,000) ; およびその他の重縮合物 [分子量288~Mn20,000、例えばポリ(p-キシリレン)、ポリベンゾチアゾール、ポリ(p-フェニレンピロメリドイミド)、ポリエチレンナフタレート、ポリ(p-フェニレンエーテル)、ポリアリレート、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリピベンゾチアゾールおよびポリベンゾオキサゾール] が挙げられる。

【0014】

(a12) は例えば、二官能性芳香環含有化合物に、(c) を構成する二官能性化合物を加えて減圧下、通常200~250℃で重縮合反応させる方法により製造することができる。

また、上記の反応には、公知の触媒、例えばアンチモン触媒 (例えば三酸化アンチモン)、スズ触媒 (例えばモノブチルスズオキサイドおよびジブチルスズオキサイド)、チタン触媒 (例えばテトラブチルチタネート)、ジルコニウム触媒 (例えばテトラブチルジルコネート)、有機酸金属塩 [例えばジルコニウム有機酸塩 (例えば酢酸ジルコニル) および酢酸亜鉛]、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち、好ましいのはスズ触媒および有機酸金属塩、さらに好ましいのはジブチルスズオキサイド、酢酸ジルコニルおよび酢酸亜鉛である。

触媒の使用量は、二官能性芳香環含有化合物と(c)を構成する二官能性化合物の合計重量に基づいて、通常0.001~5%である。

【0015】

(a13) には、C4~30の芳香環 [例えばベンゼン環 (例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンおよびフルオレン環) および/または複素環 (例えばピロール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリン、ピペリジン、ピペラジン、フラン、チオフェン、γ-ピラン、γ-チオピラン、チアゾール、1,3,5-トリアジン、インドール、キノリンおよびプリン環)] を含有するビニルモノマー (ビニルモノマーはエチレン性不飽和基を有するモノマーを意味する、以下同じ。) を公知の重合法 (例えばラジカル重合法、チーグラ触媒重合法およびメタロセン触媒重合法) により (共) 重合またはその他のビニルモノマーと共重合させることにより得られる、芳香環を側鎖に有する芳香環含有親油性ブロックが含まれる。

【0016】

ベンゼン環を含有するビニルモノマーとしては、C8～32、例えばスチレンおよびその誘導体〔例えば o -、 m -および p -アルキル（C1～10）スチレン（例えばビニルトルエン）、 α -アルキル（C1～10）スチレン（例えば α -メチルスチレン）およびハロゲン化スチレン（例えばクロロスチレン）〕、C12～30のビニルナフタレンおよびその誘導体、C13～40のビニルフルオレンおよびその誘導体、およびC16～40のビニルアントラセンおよびその誘導体が挙げられる。

【0017】

複素環含有ビニルモノマーとしては、C7～28、例えばビニルピリジン（例えば2-、3-および4-ビニルピリジン）；低級アルキル（C1～C8）置換ビニルピリジン（例えば2-メチル-、2-エチル-、3-メチル-、2,3-ジメチル-および2-メチル-3-エチル-5-ビニルピリジン）、1-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾールおよびビニルピペリジンが挙げられる。

【0018】

芳香環を含有するビニルモノマーと共重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば炭化水素（例えば脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素）、アクリルモノマー、不飽和モノーおよびジカルボン酸およびそれらの誘導体、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、不飽和アルコールのアルキルエーテル、ハロゲン含有ビニルモノマーおよびこれらの2種以上の混合物（付加形式はランダムおよび／またはブロックのいずれでもよい。）が挙げられる。

【0019】

脂肪族炭化水素としては、オレフィン〔C2～30、例えばエチレン、プロピレン、C4～30（好ましくは4～12、さらに好ましくは4～10）の α -オレフィン（例えば1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよび1-ドデセン）〕およびアルカジエン〔C4～30（好ましくは4～18、さらに好ましくは4～8）、例えばブタジエン、イソプレンおよび1,11-ドデカジエン〕が挙げられる。

【0020】

脂環式炭化水素としては、シクロアルケン（C5～30、例えばシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンおよびシクロオクテン）およびシクロアルカジエン（C5～30、例えばシクロペンタジエン、1,3-および1,4-シクロヘキサジエン、1,3-および1,4-シクロヘプタジエン、1,3-、1,4-および1,5-シクロオクタジエンおよび1-メチル-1,4-シクロヘキサジエン）が挙げられる。

【0021】

アクリルモノマーとしては、C3～30、例えば（メタ）アクリル酸およびそれらの誘導体、（メタ）アクリロニトリルおよび（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

（メタ）アクリル酸の誘導体としては、例えばアルキル（C1～20）（メタ）アクリレート〔例えばメチル-、エチル-およびブチル（メタ）アクリレート〕およびモノーおよびジ-アルキル（C1～4）アミノアルキル（C2～4）（メタ）アクリレート〔例えばアミノエチル（メタ）アクリレートおよびジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート〕が挙げられる。

【0022】

不飽和モノカルボン酸としては、C4～30（好ましくはC4～18、さらに好ましくは4～12）、例えばクロトン酸、3,3-ジメチルアクリル酸、エチルアクリル酸、2-および4-ペンテン酸、2-および3-ヘキセン酸、2-メチル-ペンテン酸、2,2-ジメチル-ペンテン酸、6-ヘプテン酸、2-エチル-2-ヘキセン酸および2-オクテン酸、不飽和ジカルボン酸としては、C4～30（好ましくはC4～18、さらに好ましくは4～12）の不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸およびイタコン酸が挙げられる。

不飽和モノーおよびジカルボン酸の誘導体としては、C4～30、例えばモノーおよび

ジアルキル (C1~20) エステル (例えばクロトン酸メチル、マレイン酸ジメチルおよびイタコン酸ジエチル)、酸無水物 (例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸) および酸イミド (例えばマレイン酸イミド) が挙げられる。

【0023】

不飽和アルコールのカルボン酸エステルとしては、C4~6、例えば不飽和アルコール [C2~4、例えばビニルアルコールおよび(メタ)アリルアルコール] のカルボン酸 (C2~4) エステル [例えば酢酸ビニルおよび酢酸(メタ)アリル] が挙げられ、不飽和アルコールのアルキルエーテルとしては、C3~30、例えば不飽和アルコール (上記に同じ) のアルキル (C1~20) エーテルが挙げられる。

ハロゲン含有ビニルモノマーとしては、C2~12、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびクロロプレンが挙げられる。

【0024】

(a13) は公知の重合方法、例えば塊状重合、パール重合、溶液重合および乳化重合により製造できる。重合温度は、通常 25~250℃、重合時間は通常 25分~10時間である。

【0025】

重合開始剤としては、官能基 (例えばカルボニル基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基およびイソシアネート基) を有する、アゾ系ラジカル開始剤およびパーオキシサイド系ラジカル開始剤が使用できる。

【0026】

官能基を有するアゾ系ラジカル開始剤のうち、カルボニル基を有するものとしては、例えば 3, 3-アゾビス (3-シアノプロピオン酸)、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸)、4-tert-ブチルアゾ-4-シアノ吉草酸、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノイックアシッド)、2, 2'-アゾビス (メチルイソブチレート)、1, 1'-アゾビス (1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、1, 1'-アゾビスホルムアミドおよび 2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド; ヒドロキシル基を有するものとしては、例えば 2, 2'-アゾビス [2-(ヒドロキシメチル) プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス [2-(ヒドロキシエチル) プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス [2-(ヒドロキシメチル) ブチロニトリル]、4, 4'-アゾビスシアノペンタノール、ジー (3-ヒドロキシブチル)-2, 2'-アゾビスイソブチレートおよびジー (4-ヒドロキシブチル)-2, 2'-アゾビスイソブチレート;

【0027】

アミノ基を有するものとしては、例えば 2, 2'-アゾビス [2-(アミノメチル) プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス [2-(アミノエチル) プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス [2-(アミノメチル) ブチロニトリル] および 4-アセトアミノフェニル-アゾ-トリフェニルメタン; エポキシ基を有するものとしては、例えば 2, 2'-アゾビス [2-(グリシジロキシエチル) プロピオニトリル] および 2, 2'-アゾビス [2-(グリシジロキシエチル) ブチロニトリル]; 並びに、イソシアネート基を有するものとしては、例えば 2, 2'-アゾビス [2-(イソシアナトエチル) プロピオニトリル] および 2, 2'-アゾビス [2-(イソシアナトエチル) ブチロニトリル] が挙げられる。

【0028】

官能基を有するパーオキシサイド系ラジカル開始剤のうち、カルボニル基を有するものとしては、例えばシクロヘキサノンパーオキシサイド、コハク酸パーオキシサイド、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、メチルシクロヘキサノンパーオキシサイド、tert-ブチルペルオキシアセテート、シクロペンタンアセチルパーオキシサイドおよびシクロヘキサノホルミルパーオキシサイド; ヒドロキシル基を有するものとしては、例えばシクロヘキサノンパーオキシサイド;

【0029】

並びに、アミノ基を有するものとしては、例えばジメチルアミノメチル-tert-アミルパー

オキサイド、ジエチルアミノメチルー α -アミルパーオキサイド、ジイソプロピルアミノメチルー α -アミルパーオキサイド、1-[4-(ジメチルアミノフェニル)]エチルー α -ブチルパーオキサイドおよび2-[4-(ジメチルアミノフェニル)]プロピルー α -ブチルパーオキサイドが挙げられる。

【0030】

芳香環含有親油性ブロック (a1) の末端基には、カルボキシル基、水酸基、イソシアネート基、チオール基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基が含まれる。これらのうち、後述する親水性ブロック (a2) および/または透明性樹脂ブロック (b) との反応性の観点からカルボニル基を含有する基 (カルボキシル基、アセチル基およびホルミル基を含む)、水酸基、イソシアネート基、チオール基、エポキシ基および/またはアミノ基であることが好ましい。

(a1) の分子量は、後述する (a2) および/または (b) との反応性の観点から、好ましくは分子量 150 ~ Mn 20,000、さらに好ましくは分子量 170 ~ Mn 15,000、とくに好ましくは分子量 200 ~ Mn 8,000 である。

【0031】

(a1) の体積固有抵抗値は $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^{13} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が 10^{12} 未満のものは後述する (B) 中での分散性が悪くなり、 10^{17} を超えると後述する樹脂組成物の機械特性が悪化する。(a1) の体積固有抵抗値は、(a1) 中に含まれる芳香環量を調整する等の手段をとることにより上記範囲とすることができる。

体積固有抵抗値は以下のようにして求められる。

【0032】

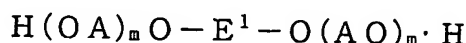
130 ~ 280℃で圧縮もしくは射出成形法にて作成した試験片 (100×100×2 mm) を、23℃、湿度 50% RH の雰囲気下で 48 時間静置する。該試験片を超絶縁計により 23℃、湿度 50% RH の雰囲気下で測定する [ASTM D257 (1984 年) に準拠]。該測定に用いられる超絶縁計としては、例えば東亜電波工業 (株) 製 DSM-8103 (平板試料用電極 SME-8310) が挙げられる。

【0033】

[親水性ブロック (a2)]

(a2) には、ノニオン性親水性ブロック (a21)、アニオン性親水性ブロック (a22) およびカチオン性親水性ブロック (a23) が含まれる。

ノニオン性親水性ブロック (a21) には、2価フェノールにアルキレンオキシド (C2 ~ 12、置換アルキレンオキシドも含む。以下、AO と略記。) を付加反応させることにより得られる、下記一般式:



[式中、A はハロゲン原子および/またはベンゼン環で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 12 (好ましくは 2 ~ 8、さらに好ましくは 2 ~ 4、ベンゼン環の炭素を除く。) のアルキレン基、 E^1 は 2 価フェノールから水酸基を除いた残基を表し、 m および m' は、1 ~ 500 (好ましくは 3 ~ 300、さらに好ましくは 8 ~ 250、とくに好ましくは 12 ~ 100) の整数、 m と m' は、それぞれ同一でも異なってもよい。] 示されるものが含まれる。

【0034】

2 価フェノールとしては、C6 ~ 21 (好ましくは 8 ~ 16、さらに好ましくは 10 ~ 15)、例えば単環 2 価フェノール (例えばヒドロキノン、カテコール、レゾルシンおよびウルシオール)、ビフェニル (例えばジヒドロキビフェニル)、ビスフェノール (例えばビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S および 4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2'-ブタン) および縮合多環 2 価フェノール (例えばジヒドロキシナフタレンおよびピナフトール) が挙げられる。これらのうち後述する成形体の耐熱性お

よび透明性の観点から好ましいのは、ビスフェノールおよび縮合多環2価フェノール、さらに好ましいのはビスフェノールS、およびとくに好ましいのはビスフェノールAおよびジヒドロキシナフタレンである。

【0035】

AOとしては、例えばエチレンオキシド（以下、EOと略記）、プロピレンオキシド（以下、POと略記）、1, 2-、2, 3-および1, 4-ブチレンオキシドおよびC5～12の α -オレフィンのエポキシ化物、スチレンオキシド、エピハロヒドリン（例えばエピクロロヒドリンおよびエピプロモヒドリン）およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち後述する成形体の帯電防止性の観点から好ましいのはEOである。

AOの付加は、公知の方法、例えばアルカリ触媒（AO付加した生成物の重量に基づいて好ましくは0.0001～1%）の存在下、通常100～200℃の温度で行なうことができる。

【0036】

(a21)のうち、後述する成形体の耐熱性および透明性の観点から好ましいのは、ビスフェノールおよび縮合多環2価フェノールのEO付加物、さらに好ましいのはビスフェノールSのEO付加物、およびとくに好ましいのはビスフェノールAおよびジヒドロキシナフタレンのEO付加物であり、ビスフェノールAのEO付加物の場合、Mnは好ましくは600～3,000、さらに好ましくは1,000～2,500である。

【0037】

アニオン性親水性ブロック(a22)には、スルホ基を有するジカルボン酸、およびジオールを必須構成単位とし、かつ分子内に好ましくは2～80（さらに好ましくは3～60）個のスルホ基を有するアニオン性親水性ブロック(a221)、およびスルホ基を有するビニルモノマーを公知の重合法（例えばラジカル重合法、チーグラー触媒重合法およびメタロセン触媒重合法）により（共）重合、もしくは他のビニルモノマー（前記のもの）と共重合させることにより得られるアニオン性親水性ブロック(a222)が含まれる。

【0038】

スルホ基含有ジカルボン酸としては、スルホ基含有芳香族および脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

スルホ基含有芳香族ジカルボン酸には、C8～20、例えば2-、4-および5-スルホイソフタル酸、4-スルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、これらのスルホ基のみの塩およびこれらのエステル形成性誘導体〔例えば低級アルキル（C1～4）エステル（例えばメチルエステルおよびエチルエステル）および酸無水物〕が含まれる。

スルホ基を有する脂肪族ジカルボン酸には、C4～18、例えばスルホコハク酸、これらのスルホ基のみの塩およびそのエステル形成性誘導体（上記に同じ）が含まれる。

上記ジカルボン酸のスルホ基のみの塩としては、アルカリ金属（例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウム）もしくはアルカリ土類金属（例えばカルシウムおよびマグネシウム）塩、アンモニウム塩、アミン（C1～C30）塩、モノ-、ジ-およびトリアルカノールアミン（C2～6）塩、該アミン塩の4級アンモニウム塩およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち耐熱性の観点から好ましいのは、スルホ基を有する芳香族ジカルボン酸、さらに好ましいのは2-、4-および5-スルホイソフタル酸、および4-スルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸である。

【0039】

(a221)を構成するジオールとしては、例えばアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンおよび水酸基含有化合物のAO付加物が挙げられる。

アルキレングリコールとしては、C2～C12、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサングリコールおよび1, 12-ドデカングリコールが挙げられる。

ポリオキシアルキレン（アルキレンのCは2～4、付加形式はランダムおよび／または

ブロックのいずれでもよい) としては、重合度 2~60、例えばポリオキシエチレン (例えば重合度 2~20)、ポリオキシプロピレン (例えば重合度 2~20) およびポリオキシエチレン/プロピレン共重合体 (重量比 10/90~90/10) (例えば重合度 2~30) が挙げられる。

【0040】

水酸基含有化合物の AO 付加物を構成する水酸基含有化合物には、例えばアルキレングリコール (上記のもの) および 2 価フェノール (前記のもの) が含まれる。水酸基含有化合物の AO 付加物の分子量は、通常 M_n 150~2,500、耐熱性の観点から好ましくは M_n 300~2,000 である。

【0041】

これらのジオールのうち、耐熱性および帯電防止性の観点から好ましいのは C2~10 のアルキレングリコール、重合度 2~20 のポリオキシエチレン、ビスフェノールの EO 2~60 モル付加物およびこれらの 2 種以上の混合物、さらに好ましいのはエチレングリコールおよびポリオキシエチレン (重合度 6~15)、およびとくに好ましいのはビスフェノール A の EO 6~20 モル付加物である。

(a221) は、前記 (a12) と同様の方法で製造できる。

【0042】

アニオン性親水性ブロック (a222) を構成するスルホ基を含有するビニルモノマーとしては、C4~25 の不飽和スルホンおよびスルホキサイド、例えばビニルエチルスルホン、ジビニルスルホンおよびジビニルスルホキサイド; 並びに C2~25 の不飽和スルホン酸 (塩)、例えばアルケンスルホン酸 [例えばビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、エチルビニルスルホン酸、n- および i- プロピルビニルスルホン酸、n-, i-, sec- および t- ブチルビニルスルホン酸、n- アミルビニルスルホン酸および (メタ) アリルスルホン酸]、不飽和芳香族スルホン酸 (例えばスチレンスルホン酸および α -メチルスチレンスルホン酸)、スルホカルボン酸 (例えば α -スルホアルカン酸およびスルホコハク酸) のアルケニルおよびアルキル (C1~18) アルケニルエステル [例えばメチルビニル、プロピル (メタ) アリルおよびステアリル (メタ) アリルスルホサクシネート、および (メタ) アリルスルホラウレート]、スルホ (ヒドロキシ) アルキル (メタ) アクリレートおよび相当する (メタ) アクリルアミド [例えばスルホエチルおよびスルホプロピル (メタ) アクリレート、3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および 3- (メタ) アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸] およびこれらの塩が挙げられる。

これらのスルホ基の塩としては、アルカリ金属 (前記のもの) 塩、アルカリ土類金属 (前記のもの) 塩、アンモニウム塩、アミン [例えばヒドロキシアルキル (C2~4) 基を有するモノ-、ジ-およびトリアミン] 塩、これらのアミン (塩) を 4 級化剤 (例えば塩化メチル、ジメチル硫酸および塩化ベンジル) を用いて 4 級化してなる第 4 級アンモニウム塩およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0043】

これらのうち、(B) への分散性の観点から好ましいのは、アルケンスルホン酸、不飽和芳香族スルホン酸およびこれらの塩、さらに好ましいのはエチルビニルスルホン酸、n-プロピルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびこれらの塩、とくに好ましいのはスチレンスルホン酸およびその塩である。

【0044】

スルホ基含有ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマーとしては、前記の芳香環含有モノマー、炭化水素ビニルモノマー (例えば脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素)、アクリルモノマー、その他の不飽和モノ-およびジカルボン酸およびその誘導体、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、不飽和アルコールのアルキルエーテル、ハロゲン含有ビニルモノマーおよびこれらの 2 種以上の混合物 (付加形式はランダムおよび/またはブロックのいずれでもよい。) が挙げられる。

(a 2 2 2) は公知の重合方法で製造でき、前記 (a 1 3) と同様の方法で製造できる。

【0045】

カチオン性親水性ブロック (a 2 3) としては、前記の非イオン性分子鎖 (c) で隔てられた 2 ~ 80 個、好ましくは 3 ~ 60 個のカチオン性基を分子内に有するカチオン性ポリマーが使用できる。

【0046】

該 (c) のうち後述する成形体の機械特性の観点から好ましいのは、2 価の炭化水素基およびエーテル結合を有する 2 価の有機基、さらに好ましいのは C 2 ~ 8 のアルキレン基、フェニレン基、およびとくに好ましいのは (ポリ) オキシアルキレン基、最も好ましいのは (ポリ) オキシエチレン基および (ポリ) オキシプロピレン基である。

【0047】

上記カチオン性基としては、4 級アンモニウム塩またはホスホニウム塩を有する基が挙げられる。4 級アンモニウム塩を有する基としては 2 価の 4 級アンモニウム塩含有複素環基が好ましい。

2 価の 4 級アンモニウム塩基含有複素環基としては、2 価の 3 級アミノ基含有複素環基 [例えば 2 価のイミダゾール環基 (例えば 1, 4-イミダゾレン基および 2-フェニル-1, 4-イミダゾレン基)、2 価のピペリジン環基 (例えば 2, 3-, 3, 4-および 2, 6-ピペリジレン基) および 2 価の芳香複素環基 (2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-および 3, 5-ピリジレン基、2, 5-ピリミジニレン基、3, 6-ピリダジニレン基および 2, 5-ピラジニレン基)] が 4 級化された構造の基が挙げられる。

【0048】

該カチオン性基の対アニオンとしては、Hammett の酸度関数 ($-H_0$) が 12 以上の超強酸 (例えばプロトン酸、およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせ) のアニオンおよびその他のアニオンが挙げられる。

超強酸のアニオンとしては、例えば $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_3)_2^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 TlF_6^- 、 BF_3Cl^- 、 PF_5Cl^- 、 SbF_5Cl^- 、 AsF_5Cl^- 、 TlF_5Cl^- 、 BF_3Br^- 、 PF_5Br^- 、 SbF_5Br^- 、 AsF_5Br^- 、 TlF_5Br^- 、 BF_3I^- 、 PF_5I^- 、 SbF_5I^- 、 AsF_5I^- および TlF_5I^- が挙げられる。

その他のアニオンとしては、例えばハロゲンイオン (例えば F^- 、 Cl^- 、 Br^- および I^-)、 OH^- 、 PO_4^- 、アルキルサルフェートイオン (例えば $CH_3OSO_3^-$ 、 $C_2H_5OSO_3^-$ および $CF_3OSO_3^-$) および ClO_4^- 、並びにスルホ基を含有する芳香族化合物 [C 12 ~ 30、例えばアルキル (C 6 ~ 18) ベンゼンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸] のアニオンが挙げられる。

【0049】

これらのうち、後述する成形体の耐熱性および帯電防止性の観点から好ましいのは $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 $N(CF_3SO_3)_2^-$ 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 TlF_6^- およびアルキル (C 6 ~ 18) ベンゼンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸のアニオン、さらに好ましいのは $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_3)_2^-$ およびアルキル (C 6 ~ 18) ベンゼンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸のアニオンである。

【0050】

(a 2 3) の製造方法としては、公知の方法、例えばアミノ基 (2 級もしくは 3 級) 含有ジオールと 4 級化剤 (該 2 級もしくは 3 級アミノ基 1 当量当たり、それぞれ 2 当量もしくは 1 当量) を、必要により溶剤の存在下に、反応させ、得られる 4 級化ジオール、またはこれと 4 級化する前のジオールとの混合物と、ジカルボン酸 [またはそのエステル形成性誘導体 (例えば酸無水物、低級アルキルエステルおよび酸ハライド)] とをポリエステル化反応またはポリエステルアミド化反応させる方法が挙げられる。

【0051】

親水性ブロック (a 2) の末端基には、カルボキシル基、水酸基、イソシアネート基、

チオール基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基が含まれる。これらのうち、芳香環含有親油性ブロック (a1) および/または透明性樹脂ブロック (b) との反応性の観点から好ましいのはカルボニル基を含有する基 (カルボキシル基、アセチル基およびホルミル基を含む)、水酸基、イソシアネート基、チオール基、エポキシ基および/またはアミノ基である。

(a2) のMnは、後述する成形体の帯電防止性および芳香環含有親油性ブロック (a1) および/または透明性樹脂ブロック (b) との反応性の観点から、好ましくは500~20,000、さらに好ましくは1,000~15,000、とくに好ましくは1,200~8,000である。

(a2) のうち、後述する成形体の耐熱性の観点から好ましいのはノニオン性親水性ブロック (a21) およびアニオン性親水性ブロック (a22) からなる群から選ばれる1種または2種以上である親水性ブロックである。

【0052】

(a2) の空気中での熱減量開始温度は250~380℃、好ましくは270~350℃、さらに好ましくは280~330℃である。熱減量開始温度が250℃未満では、後述する成形体の耐熱性および機械特性が低下し、380℃を超えると樹脂組成物の成形性が悪くなる。空気中での熱減量開始温度は、以下のようにして求められる。

【0053】

(1) 親水性ブロック (a2) 10gを直径70mm、深さ20mmのシャーレに入れ、減圧乾燥機にて80±5℃、減圧度1.3kPa以下の条件で、2時間乾燥する。次いで、これをシリカゲル200gを入れた容量3Lのデシケータ中に60分間静置し、23℃まで放冷して測定試料とする。

(2) 測定試料50mgを試料容器に秤とり、熱天秤上に載せ、23℃で乾燥空気を100mL/分の流量で1時間流した後、JIS K7120 (1987年) 記載のプラスチックの熱重量測定方法に準じて、TG-DTA測定を行う。

【0054】

なお、熱減量開始温度は、JIS K7120 (1987年) の8.項に記載のTG曲線の解析方法に準じて得られる値である (多段階質量減少が認められる場合は第一次開始温度を本発明における熱減量開始温度とする)。

該測定に用いられる装置として、例えば、理化学機械 (株) 製TG-8110 (試料ホルダーユニット: アルミナ/プラチナ製熱電対、保護管: 石英製、試料容器: 外径5.2mm、高さ2.5mm、アルミナまたは白金-ロジウム合金製) が挙げられる。

【0055】

(a2) の体積固有抵抗値は $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $5 \times 10^5 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では後述する成形体の耐水性が悪くなり、 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると後述する成形体の帯電防止性が悪くなる。

【0056】

[透明性樹脂ブロック (b)]

透明性樹脂ブロック (b) は、1.540以上 (好ましくは1.550~1.650) の屈折率を有し、かつ後述する透明性樹脂 (B) とのSP値の差が0~0.5 (好ましくは0~0.2) のブロックである。屈折率が1.540未満では後述する成形体の透明性が悪くなり、SP値の差が0.5を超えると該成形体の機械特性が悪くなる。

(b) を構成する透明性樹脂には、ポリカーボネート樹脂 (b1)、ポリエステル樹脂 (b2) およびポリスチレン樹脂 (b3) が含まれる。これらのうち製造のし易さの観点から好ましいのは、(b2)、およびさらに好ましいのは (b1) である。

また、これらのうち後述する透明性樹脂 (B) との組み合わせは特に限定されないが、(B) との相溶性の観点から、(B) がポリカーボネート樹脂 (B1)、ポリエステル樹脂 (B2) およびポリスチレン樹脂 (B3) の場合、それぞれ (b) は、(b1)、(b2) および (b3) が好ましい。

【0057】

ポリカーボネート樹脂 (b1) としては、例えばビスフェノール [C13~20、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタン、(A)の(B)への分散性の観点から好ましいのはビスフェノールA]系およびビフェニル (C12~20、例えば4, 4'-ジヒドロキシビフェニル)系ポリカーボネート、例えば上記ビスフェノールまたはビフェニルとホスゲンまたは炭酸ジエステルとの縮合物が挙げられる。

(b1)のMFR (メルトフローレート)は、成形体の機械特性および帯電防止性の観点から好ましくは0.5~150、さらに好ましくは1~100である。MFRは、JIS K7210 (1994年)に準じて (ポリカーボネート樹脂の場合は280℃、荷重2.16kgf)測定される。

(b1)の末端基には、水酸基およびエステル基が含まれる。

【0058】

ポリエステル樹脂 (b2)としては、芳香環含有ポリエステル (例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレート)および脂肪族ポリエステル (例えばポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートおよびポリ-ε-カプロラクトン)が挙げられる。

【0059】

(b2)の固有粘度 $[\eta]$ は、成形体の機械特性および帯電防止性の観点から好ましくは0.1~4、さらに好ましくは0.2~3.5、とくに好ましくは0.3~3である。

$[\eta]$ はポリマーの0.5重量%オルトクロロフェノール溶液について、25℃でウベローデ1A粘度計を用いて測定される。

(b2)の末端基には、カルボキシル基および水酸基が含まれる。

【0060】

ポリスチレン樹脂 (b3)としては、ビニル基含有芳香族炭化水素単独またはビニル基含有芳香族炭化水素と、(メタ)アクリル酸エステルおよび(メタ)アクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体が挙げられる。

ビニル基含有芳香族炭化水素としては、C8~30の、スチレンおよびその誘導体 [例えばo-, m-およびp-アルキル (C1~10)スチレン (例えばビニルトルエン)、α-アルキル (C1~10)スチレン (例えばα-メチルスチレン)およびハロゲン化スチレン (例えばクロロスチレン)]が挙げられる。

(b3)の具体例としては、例えばポリスチレン、ポリビニルトルエン、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (AS樹脂) [共重合比 (重量比) = 20/80~30/70]およびメタクリル酸メチル/スチレン共重合体 (MS樹脂) [共重合比 (重量比) = 10/90~40/60]が挙げられる。

【0061】

(b3)のMFRは、成形体の機械特性および帯電防止性の観点から好ましくは0.5~150、さらに好ましくは1~100である。MFRは、JIS K6871 (1994年)に準じて (ポリスチレン樹脂の場合は230℃、荷重1.2kgf)測定される。

(b3)の末端基には、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基が含まれる。該末端基を形成させる方法としては、例えばカルボキシル基、水酸基またはアミノ基を有するラジカル重合開始剤を使用してスチレン系モノマーをラジカル重合する方法が挙げられる。

【0062】

(b)の末端基は、(a1)および/または(a2)との反応性の観点から水酸基およびカルボキシル基が好ましい。

【0063】

ブロックポリマー (A)には、(a1)、(a2)および(b)がランダムに結合した構造を有するブロックポリマー (A1)、および(a2)と(b)からなる主鎖と(a1)からなる側鎖を有するブロックポリマー (A2)が含まれる。

(A1)において、(a1)、(a2)および(b)はエーテル結合、チオエーテル結

合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合およびシロキシ結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合を介して結合している。また、(A2)においては、(a1)および(a2)がイオン結合を介して結合していてもよい。

【0064】

(A1)は、公知の方法、例えば(a11)に(a21)および(b1)を加えて減圧下、通常200～250℃で重合(重縮合)反応を行う方法、および一軸または二軸の押出機を用いて、通常160～250℃、滞留時間0.1～20分で重合および/またはエステル交換する方法により製造することができる。

また、上記の重合反応では公知の触媒、例えば(a12)の製造に使用したのと同じものが使用できる。触媒の使用量は、(a11)、(a21)および(b1)の合計重量に基づいて通常0.001～5%である。

(A2)は、公知の方法、例えば(a22)に(b1)を加えて減圧下、通常200～250℃で重合(重縮合)反応を行い、その後、(a13)を加えて減圧下、通常200～250℃で重合(重縮合)反応を行う方法により製造することができる。

【0065】

(A)を構成するブロック(a1)、(a2)および(b)の合計重量に基づくそれぞれの割合は、(a1)については、成形体の透明性の観点から好ましい下限は20%、さらに好ましくは30%、とくに好ましくは40%、成形体の帯電防止性の観点から好ましい上限は70%、さらに好ましくは65%、とくに好ましくは60%；(a2)については、成形体の帯電防止性の観点から好ましい下限は20%、さらに好ましくは25%、とくに好ましくは30%、成形体の機械特性と透明性の観点から好ましい上限は70%、さらに好ましくは65%、とくに好ましくは60%；(b)については、成形体の機械特性と透明性の観点から好ましい下限は1%、さらに好ましくは5%、とくに好ましくは10%、成形体の帯電防止性の観点から好ましい上限は50%、さらに好ましくは40%、とくに好ましくは35%である。

【0066】

(A)のMnは、後述する成形体の機械特性の観点から、好ましくは2,000～60,000、更に好ましくは5,000～40,000、特に好ましくは8,000～30,000である。

【0067】

[透明性樹脂(B)]

透明性樹脂(B)は、1.540以上(好ましい下限は1.550、さらに好ましくは1.560、好ましい上限は1.650、さらに好ましくは1.630)の屈折率および9.5～16.0(好ましい下限は10.0、さらに好ましくは10.5、好ましい上限は15.5、さらに好ましくは15.0)のSP値を有する樹脂である。(B)の屈折率が1.540未満では、後述する成形体の透明性が悪くなる。また、(B)のSP値が9.5未満では後述する成形体の耐熱性が悪くなり、16.0を超えると成形体の耐水性が悪くなる。

【0068】

(B)には、前記(b)を構成する樹脂として例示したのと同じ、ポリカーボネート樹脂(B1)、ポリエステル樹脂(B2)およびポリスチレン樹脂(B3)が含まれる。これらのうち(A)との屈折率差の観点から好ましいのは、(B2)、およびさらに好ましいのは(B1)である。

【0069】

[透明性樹脂組成物]

本発明の透明性樹脂組成物は、上記(A)と(B)からなり、(A)と(B)の屈折率の差は0.01以下(好ましくは0～0.008)で、かつ(A)と(B)のSP値の差は1.5以下(好ましくは0～1.0)である。(A)と(B)の屈折率の差が0.01を超えると透明な成形体を得られず、また(A)と(B)のSP値の差が1.5を超える

と成形体の機械特性が悪くなる。

屈折率およびSP値についての(A)と(B)の上記関係は、(A)を構成する(a1)、(a2)および(b)の種類と量、並びに(B)の種類を選択することにより調整することができる。

ここにおいて、(A)と(B)の屈折率は、理論式からの計算または(A)および(B)の屈折率をJIS K7105(1981)に準じてアッペ屈折計を用いて測定することにより求められる。本発明における屈折率はアッペ屈折計で測定される値である。

また、(A)と(B)のSP値およびその差は、Fedorsの方法(Polymer Engineer Science, vol. 14, p. 152)に従って計算により求められる値である。

本発明の樹脂組成物における(A)と(B)の重量比は、要求される性能に応じて種々変えることができるが、成形体の帯電防止性および機械特性の観点から好ましくは、1/99~40/60、さらに好ましくは1.5/98.5~30/70である。

【0070】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で帯電防止性をさらに向上させる目的で、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩(C1)、界面活性剤(C2)、相溶化剤(C3)およびイオン性液体(C4)からなる群から選ばれる添加剤(C)を含有させてもよい。

(C)の合計含有量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて通常0.001~40%、成形体の機械特性の観点から好ましくは0.1~20%、さらに好ましくは0.5~10%である。]

【0071】

アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩(C1)としては、アルカリ金属(例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウム)またはアルカリ土類金属(例えばマグネシウムおよびカルシウム)の有機酸(C1~7のモノーおよびジカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸、およびコハク酸、およびC1~9のスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸およびトリフルオロメタンスルホン酸)塩、および無機酸[例えばハロゲン化水素酸(例えば塩酸および臭化水素酸)、過塩素酸、硫酸、リン酸およびチオシアン酸]塩が挙げられる。

【0072】

(C1)の具体例としては、例えばハライド(例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウムおよび臭化マグネシウム)、酢酸塩(例えば酢酸リチウムおよび酢酸カリウム)、過塩素酸塩(例えば過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウムおよび過塩素酸カリウム)、硫酸塩(例えば硫酸カリウム)、リン酸塩(例えばリン酸カリウム)およびチオシアン酸塩(例えばチオシアン酸カリウム)が挙げられる。

これらのうち帯電防止性の観点から好ましいのはハライド(さらに好ましいのは塩化リチウム、塩化ナトリウムおよび塩化カリウム)、酢酸塩(さらに好ましいのは酢酸カリウム)および過塩素酸塩(さらに好ましいのは過塩素酸カリウム)である。

【0073】

(C1)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常5%以下、樹脂表面に析出せず良好な外観と帯電防止性を成形体に与えるとの観点から、好ましくは0.001~3%、さらに好ましくは0.01~2.5%、とくに好ましくは0.1~2%、最も好ましくは0.15~1%である。

(C1)を含有させる方法としては、成形体の透明性を損なわないために(A)中に予め分散させておくことが好ましく、(A)の製造時に(C1)を含有させておく方法がさらに好ましい。(C1)を(A)の製造時に含有させるタイミングは特に限定はなく、重合前、重合中および重合後のいずれでもよいが重合前に含有させるのが好ましい。

【0074】

界面活性剤 (C2) としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、例えばエチレンオキサイド (以下、EOと略記) 付加型非イオン性界面活性剤 [例えば高級アルコール (C8~18)、高級脂肪酸 (C12~24) または高級アルキルアミン (C8~24) のEO付加物 (分子量158~Mn200, 000) ; グリコールのEO付加物であるポリアルキレングリコール (分子量150~Mn6, 000) の高級脂肪酸エステル; 多価アルコール (C2~C18の2価~8価またはそれ以上、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびソルビタン) 高級脂肪酸エステルのEO付加物 (分子量250~Mn30, 000) ; 高級脂肪酸アミドのEO付加物 (分子量200~Mn30, 000) ; および多価アルコール (前記のもの) アルキル (C3~60) エーテルのEO付加物 (分子量120~Mn30, 000)]、および多価アルコール (C3~60) 型非イオン性界面活性剤 [例えば多価アルコールの脂肪酸 (C3~60) エステル、多価アルコールのアルキル (C3~60) エーテルおよび脂肪酸 (C3~60) アルカノールアミド] が挙げられる。

【0075】

アニオン性界面活性剤としては、前記 (C1) を除く化合物、例えばカルボン酸 (例えばC8~22の飽和または不飽和脂肪酸およびエーテルカルボン酸) またはその塩; 硫酸エステル塩 [例えば高級アルコール硫酸エステル塩 (例えばC8~18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩) および高級アルキルエーテル硫酸エステル塩 [例えばC8~18の脂肪族アルコールのEO (1~10モル) 付加物の硫酸エステル塩]] ; スルホン酸塩 [C10~20、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジアルキルエステル型、ハイドロカーボン (例えばアルカンおよび α -オレフィン) スルホン酸塩およびイグポンT型] ; およびリン酸エステル塩 [例えば高級アルコール (C8~60) EO付加物リン酸エステル塩およびアルキル (C4~60) フェノールEO付加物リン酸エステル塩] が挙げられる。

上記の塩としては例えばアルカリ金属 (例えばナトリウムおよびカリウム) 塩、アルカリ土類金属 (例えばカルシウムおよびマグネシウム) 塩、アンモニウム塩、アルキルアミン (C1~20) 塩およびアルカノールアミン (C2~12、例えばモノー、ジーおよびトリエタノールアミン) 塩が挙げられる。

【0076】

カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩型 [例えばテトラアルキル (C4~100) アンモニウム塩 (例えばラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイドおよびステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド)、トリアルキル (C3~80) ベンジルアンモニウム塩 (例えばラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド (塩化ベンザルコニウム)、アルキル (C2~60) ピリジニウム塩 (例えばセチルピリジニウムクロライド)、ポリオキシアルキレン (C2~4) トリアルキルアンモニウム塩 (例えばポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド) およびサパミン型第4級アンモニウム塩 (例えばステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェート)] ; およびアミン塩型 [例えば高級脂肪族アミン (C12~60、例えばラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミンおよびロジンアミン) の無機酸 (例えば塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸) 塩または有機酸 (C2~22、例えば酢酸、プロピオン酸、ラウリル酸、オレイン酸、安息香酸、コハク酸、アジピン酸およびアゼライン酸) 塩、脂肪族アミン (C1~30) のEO付加物などの無機酸 (前記のもの) 塩または有機酸 (前記のもの) 塩および3級アミン (C4~30、例えばトリエタノールアミンモノステアレートおよびステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなど) の無機酸 (前記のもの) 塩または有機酸 (前記のもの) 塩] が挙げられる。

【0077】

両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤 [例えば高級アルキルアミン (C

12～18)のプロピオン酸ナトリウム]、ベタイン型両性界面活性剤[例えばアルキル(C12～18)ジメチルベタイン]、硫酸エステル塩型両性界面活性剤[例えば高級アルキル(C8～18)アミンの硫酸エステルナトリウム塩およびヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルナトリウム塩]、スルホン酸塩型両性界面活性剤(例えばペンタデシルスルホタウリンおよびイミダゾリンスルホン酸)およびリン酸エステル塩型両性界面活性剤[例えばグリセリン高級脂肪酸(C8～22)エステル化物のリン酸エステルアミン塩]が挙げられる。

【0078】

上記(C2)は単独でも2種以上を併用してもいずれでもよい。

これらのうち成形体の耐熱性および帯電防止性の観点から好ましいのは、アニオン性界面活性剤、さらに好ましいのはスルホン酸塩、とくに好ましいのはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩およびハイドロカーボンスルホン酸塩である。

【0079】

(C2)の使用量は(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常15%以下、樹脂表面に析出せず良好な外観と帯電防止性を成形体に与えるとの観点から好ましくは、0.001～12%、さらに好ましくは0.01～10%、とくに好ましくは0.1～8%である。

(C2)を含有させる方法としては特に限定はないが、樹脂組成物中に効果的に分散させるためには、(A)中に予め含有させておくことが好ましい。(C2)を(A)中に予め含有させる場合、(A)の製造(重合)時に含有させておくのが好ましく、含有させるタイミングは特に制限なく、重合前、重合中および重合後のいずれでもよいが重合前に含有させるのが好ましい。

【0080】

相溶化剤(C3)としては、例えばカルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基およびポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の極性基を有する変性ビニル重合体(例えば特開平3-258850号公報に記載のもの)、スルホ基を有する変性ビニル重合体(例えば特開平6-345927号公報に記載のもの)およびポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック共重合体が挙げられる。

これらの(C3)は1種単独でも2種以上併用してもよいが、成形体の透明性の観点から、(A)および(B)との屈折率差が0.01以下のものが好ましい。

(C3)の使用量は(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常15%以下、(A)と(B)の相溶性および成形体の機械特性の観点から好ましくは0.1～12%、さらに好ましくは1～10%、とくに好ましくは1.5～8%である。

【0081】

イオン性液体(C4)は、前記(C1)および(C2)を除く化合物で、室温以下の融点を有し、(C4)を構成するカチオンまたはアニオンのうち少なくとも一つが有機物イオンで、初期電導度が1～200ms/cm(好ましくは10～200ms/cm)である常温溶融塩であって、例えばWO95/15572公報に記載の常温溶融塩が挙げられる。(C4)を構成するカチオンとしては、例えばアミジニウムカチオン、グアニジニウムカチオンおよび3級アンモニウムカチオンが挙げられる。

【0082】

アミジニウムカチオンとしては、例えばイミダゾリニウムカチオン[1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウムなど]、イミダゾリニウムカチオン[1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウムなど]、テトラヒドロピリミジニウムカチオン[1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テト

ラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど]、およびジヒドロピリミジニウムカチオン [1, 3-ジメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウムなど]が挙げられる。

【0083】

グアニジニウムカチオンとしては、例えばイミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン [2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウムなど]、イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン [2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウムなど]、テトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン [2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウムなど]、およびジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン [2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチル-1, 4-もしくは-1, 6-ジヒドロピリミジニウムなど]が挙げられる。

【0084】

3級アンモニウムカチオンとしては、例えばメチルジラウリルアンモニウムが挙げられる。

【0085】

上記のアミジニウムカチオン、グアニジニウムカチオンおよび3級アンモニウムカチオンは1種単独でも、また2種以上を併用してもいずれでもよい。

これらのうち、初期電導度の観点から好ましいのはアミジニウムカチオン、さらに好ましいのはイミダゾリニウムカチオン、特に好ましいのは1-エチル-3-メチルイミダゾリニウムカチオンである。

【0086】

イオン性液体 (C4) において、アニオンを構成する有機酸または無機酸としては下記のもの挙げられる。

有機酸としては、例えばカルボン酸、硫酸エステル、高級アルキルエーテル硫酸エステル、スルホン酸およびリン酸エステルが挙げられ、例えば、前記 (C2) および (C3) に記載の有機酸を使用することができる。

無機酸としては、例えば超強酸 (例えばホウフッ素酸、四フッ化ホウ素酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸および六フッ化ヒ素酸)、リン酸およびホウ酸が挙げられる。

上記有機酸および無機酸は1種単独でも2種以上の併用でもいずれでもよい。

上記有機酸および無機酸のうち、(C4)の初期電導度の観点から好ましいのは(C4)を構成するアニオンのHamett酸度関数(-H₀)が12~100である、超強酸の共役塩基、超強酸の共役塩基以外のアニオンを形成する酸およびこれらの混合物である。

【0087】

超強酸の共役塩基以外のアニオンとしては、例えばハロゲン (例えばフッ素、塩素および臭素) イオン、アルキル (C1~12) ベンゼンスルホン酸 (例えばp-トルエンスルホン酸など) イオンおよびポリ (n=1~25) フルオロアルカンスルホン酸 (例えばウ

ンデカフルオロペンタンスルホン酸) イオンが挙げられる。

【0088】

超強酸としては、プロトン酸およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせから誘導されるもの、およびこれらの混合物が挙げられる。

超強酸としてのプロトン酸としては、例えばビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メタン、過塩素酸、フルオロスルホン酸、アルカン(C1~30)スルホン酸[例えばメタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸など]、ポリ(n=1~30)フルオロアルカン(C1~30)スルホン酸(例えばトリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸)、ホウフッ素酸および四フッ化ホウ素酸が挙げられる。

これらのうち合成の容易さの観点から好ましいのはホウフッ素酸、トリフルオロメタンスルホン酸およびビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸である。

【0089】

ルイス酸と組合せて用いられるプロトン酸としては、例えばハロゲン化水素(例えばフッ化水素、塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素)、過塩素酸、フルオロスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸およびこれらの混合物が挙げられる。

これらのうち(C4)の初期電導度の観点から好ましいのはフッ化水素である。

【0090】

ルイス酸としては、例えば三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素、五フッ化タリウムおよびこれらの混合物が挙げられる。

これらのうちで、(C4)の初期電導度の観点から好ましいのは三フッ化ホウ素および五フッ化リンである。

プロトン酸とルイス酸の組み合わせは任意であるが、これらの組み合わせからなる超強酸としては、例えばテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タリウム酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化タリウムスルホン酸、四フッ化ホウ素酸、六フッ化リン酸、塩化三フッ化ホウ素酸、六フッ化ヒ素酸およびこれらの混合物が挙げられる。

【0091】

上記のアニオンのうち、(C4)の初期電導度の観点から好ましいのは超強酸の共役塩基(プロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸とルイス酸との組合せからなる超強酸)、さらに好ましいのはプロトン酸からなる超強酸およびプロトン酸と、三フッ化ホウ素および/または五フッ化リンとからなる超強酸の共役塩基である。

【0092】

(C4)の使用量は、(A)と(B)からなる透明樹脂組成物の全重量に基づいて、通常10%以下、帯電防止効果および成形体表面に移行せず、良好な外観を与えるとの観点から好ましくは0.001~5%、さらに好ましくは0.01~3%である。

(C4)を添加する方法についても特に限定はないが、樹脂中への効果的な分散の観点から、(B)中に予め分散させておくことが好ましく、(B)の製造(重合)後に(C4)を予め添加し分散させておくのがさらに好ましい。

【0093】

(C4)の製法としては、例えばジメチルカーボネート等で4級化して得られるアミジニウムカチオンおよび/またはグアニジニウムカチオンのジメチルカーボネート塩に、酸[(C4)においてアニオンを構成する前記の有機酸または無機酸]を加えて酸交換を行う方法、または、アミジニウムカチオンおよび/またはグアニジニウムカチオンを一旦加水分解してモノアミドアミンを生成した後、そのモノアミドアミンを酸(前記に同じ)で中和する方法が挙げられる。

【0094】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により、さらにその他の樹脂用添加剤 (D) を任意に加えることができる。

(D) としては、導電性物質 (D1)、着色料 (D2)、充填剤 (D3)、核剤 (D4)、滑剤 (D5)、可塑剤 (D6)、難燃剤 (D7)、分散剤 (D8)、離型剤 (D9)、酸化防止剤 (D10)、紫外線吸収剤 (D11) および抗菌剤 (D12) が挙げられる。

【0095】

導電性物質 (D1) としては、前記 (C1) および (C4) を除く化合物で、例えばカーボンナノチューブ、カーボンブラックおよびホワイトカーボンが挙げられる。

【0096】

着色料 (D2) としては、例えば無機顔料、有機顔料および染料が挙げられる。

無機顔料としては、例えば白色顔料 (例えば酸化チタン、リトポン、鉛白および亜鉛華)、コバルト化合物 (例えばオーレオリン、コバルトグリーン、セルリアンブルー、コバルトブルーおよびコバルトバイオレット)、鉄化合物 (例えば酸化鉄および紺青)、クロム化合物 (例えば酸化クロム、クロム酸鉛およびクロム酸バリウム) および硫化物 (例えば硫化カドミウム、カドミウムイエローおよびウルトラマリン) が挙げられる。

有機顔料としては、例えばアゾ顔料 (例えばアゾレーキ系、モノアゾ系、ジスアゾ系およびキレートアゾ系) および多環式顔料 (例えばベンゾイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、キノフタロン系およびアンスラキノン系) が挙げられる。

染料としては、例えばアゾ系、アントラキノン系、インジゴイド系、硫化系、トリフェニルメタン系、ピラゾロン系、スチルベン系、ジフェニルメタン系、キサンテン系、アリザリン系、アクリジン系、キノンイミン系、チアゾール系、メチン系、ニトロ系、ニトロソ系およびアニリン系が挙げられる。

【0097】

充填剤 (D3) としては、例えば無機充填剤 (例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー、けい酸、けい酸塩、アスベスト、マイカ、ガラス繊維、ガラスバルーン、カーボン繊維、金属繊維、セラミックウイスカおよびチタンウイスカ) および有機充填剤 [例えば尿素、ステアリン酸カルシウムおよび有機架橋微粒子 (例えばエポキシ系およびウレタン系)] が挙げられる。

【0098】

核剤 (D4) としては、例えばジベンジリデンソルビトールが挙げられる。

【0099】

滑剤 (D5) としては、例えば炭化水素 (Mn 200~3,000、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックスおよびポリエチレンワックス)、脂肪酸 [C12~20、例えば高級脂肪酸 (例えばステアリン酸およびオキシ脂肪酸)]、脂肪酸アミド [C8~40、例えばステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドおよびメチレンビスステアリルアミド]、エステル [例えば脂肪酸 (C8~20) 低級アルコール (C2~18) エステル [例えばステアリン酸ブチル]、脂肪酸 (C8~20) 多価 (2~5) アルコール (C2~18) エステル [例えば硬化ヒマシ油] および脂肪酸 (C8~20) グリコール (C2~18) エステル [例えばエチレングリコールモノステアレート]] が挙げられる。

【0100】

可塑剤 (D6) としては、例えばモノカルボン酸エステル [C10~30、例えば脂肪酸エステル (例えばステアリン酸ブチルおよびオレイン酸メトキシエチル) および芳香族カルボン酸エステル (C18~30、例えばジエチレングリコールジベンゾエートおよびトリエチレングリコールジベンゾエート)] ; ジカルボン酸エステル [例えば芳香族ジカルボン酸エステル [C10~40、例えばフタル酸エステル (例えばフタル酸ジブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル)] および脂肪族ジカルボン酸エステル [C10~40、例えばアジピン酸エステル (例えばアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルおよびアジ

ピン酸ジイソデシル)、アゼライン酸エステル(例えばアゼライン酸ジ-*n*-ヘキシルおよびアゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル)およびセバシン酸エステル(例えばセバシン酸ジブチルおよびセバシン酸ジ-2-エチルヘキシル)]]];トリカルボン酸エステル[例えば脂肪族トリカルボン酸エステル[C9~60、例えばクエン酸エステル(例えばクエン酸トリエチルおよびアセチルクエン酸トリブチル)]]];エポキシド(C10~40、例えばエポキシ化大豆油および4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ-2-エチルヘキシル);リン酸エステル(C10~30、例えばリン酸トリブチル、リン酸トリブトキシエチルおよびリン酸トリクロルエチル);および含塩素系炭化水素[C10~30、例えば芳香族炭化水素(例えば塩素化ナフタリンおよび塩素化ジフェニル)および塩素化パラフィン]が挙げられる。

【0101】

難燃剤(D7)としては、リン酸エステル系[例えば、トリクレジルホスフェートおよびトリス(2,3ジブロモプロピル)ホスフェート]、臭素系(例えばデカブロモビフェニルエーテルおよびテトラブロモビスフェノールA)、三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸塩系(例えばホウ酸亜鉛およびメタホウ酸バリウム)、水酸化アルミニウム、赤リン、ポリリン酸アンモニウムおよびヘット酸が挙げられる。

【0102】

分散剤(D8)としては、Mn1,000~100,000の分散剤、例えばナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(Mn1,000~10,000)、ポリスチレンスルホン酸金属[例えばアルカリ金属(例えばナトリウムおよびカリウム)]塩(Mn1,000~100,000)、ポリアクリル酸金属[例えばアルカリ金属(上記に同じ)]塩(Mn2,000~50,000)、カルボキシメチルセルロースおよびポリビニルアルコールが挙げられる。

【0103】

離型剤(D9)としては、例えばストレートシリコーンオイル(例えばMn800~500,000の、ジメチルポリシロキサンおよびメチルフェニルポリシロキサン)および有機変性シリコーンオイル(例えばポリオキシアルキレン基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基および/またはメルカプト基を有するMn800~50,000のシリコーンオイル)が挙げられる。

【0104】

酸化防止剤(D10)としては、フェノール系[例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)およびテトラキス[メチレン-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート)]メタン[商品名:イルガノックス1010、チバガイギー(株)製]、硫黄系[例えばジラウリル3,3'-チオジプロピオネート(DLTDP)およびジステアリル3,3'-チオジプロピオネート(DSTDP)]、リン系[例えばトリフェニルホスファイト(TPP)およびトリイソデシルホスファイト(TDP)]およびアミン系[例えばオクチル化ジフェニルアミン、*N*-*n*-ブチル-*p*-アミノフェノールおよび*N*,*N*-ジイソプロピル-*p*-フェニレンジアミン]が挙げられる。

【0105】

紫外線吸収剤(D11)としては、ベンゾフェノン系(例えば2-ヒドロキシベンゾフェノンおよび2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン)、サリチレート系(例えばフェニルサリチレートおよび2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート)、ベンゾトリアゾール系[例えば(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールおよび(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール]およびアクリル系[例えばエチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートおよびメチル-2-カルボメトキシ-3-(パラメトキシベンジル)アクリレート]が挙げられる。

【0106】

抗菌剤(D12)としては、イソチアゾロン系化合物、ハロゲン化脂肪族ニトロ化合物

(例えば 2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールおよび 2, 2-ジブロモ-2-ニトロエタノール) および該ニトロ化合物のエステル、ジブロモニトリルプロピオンアミド、アルキレンビスチオシアネート (例えばメチレンビスチオシアネート)、1, 4-ビスブロモアセトキシ-2-ブテン、ヘキサブロモジメチルスルホン、イソフタロニトリル化合物 (例えば 5-クロロ-2, 4, 6-トリフルオロイソフタロニトリルおよびテトラクロロイソフタロニトリル)、ジメチルジチオカルバメート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジオール-3-オン、3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフエン-1, 1-ジオキシド、トリヨードアリアルアルコール、プロモニトロスチレン、アルデヒド化合物 (例えばグルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒドおよびテレフタルアルデヒド)、ジクロログリオキシム、ベンズアルドキシム化合物 (例えば α -クロロベンズアルドキシムおよび α -クロロベンズアルドキシムアセテート) およびハロゲン化ヒダントイン化合物 (例えば 1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントインおよび 1, 3-ジブロモ-5, 5-ジメチルヒダントイン) が挙げられる。

【0107】

上記 (D) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて (D) 全体では通常 20% 以下であり、それぞれについては、(D3)、(D6)、(D7)、(D8)、(D12) は、通常 10% 以下、好ましくは 1~5%; (D1)、(D2) は、通常 5% 以下、好ましくは 0.1~3%; (D4)、(D5)、(D9)、(D10)、(D11) は、通常 2% 以下、好ましくは 0.01~0.5% である。

【0108】

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、(A) と (B)、またはこれらに必要なに応じて (C) および/または (D) を加えて [(C) については前記のように効果的な分散の観点から (A) に予め含有させておいてもよい。] 熔融混合する方法が挙げられる。

熔融混合する方法としては、通常の方法、例えばペレット状または粉体状の成分を適切な混合機 (例えばヘンシェルミキサー) で混合した後、押出機で熔融混合 (温度 150~260℃) してペレット化する方法が挙げられる。

混合に際しての各成分の添加順序には特に限定はないが、例えば、(1) (A) と (B)、またはこれらに必要なに応じて (C) および/または (D) を一括して加えてブレンド、混練する方法、および (2) (A) と、(B) の一部、またはこれらに必要なに応じて (C) および/または (D) をブレンド、混練した後、残りの (B) をブレンド、混練する方法が挙げられる。

これらのうち (2) の方法は、マスターバッチ法またはマスターペレット法と呼ばれ、少量の (C) および/または (D) を均一に樹脂に分散させる観点から好ましい方法である。

【0109】

本発明の樹脂組成物の成形方法としては、例えば射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形およびフィルム成形 (例えばキャスト法、テンター法およびインフレーション法) が挙げられ、目的に応じて任意の方法が選択できる。

【0110】

本発明の樹脂組成物を成形してなる成形体のヘーズは、透明性の観点から好ましくは 10% 以下、さらに好ましくは 7% 以下、特に好ましくは 5% 以下である。なお、ヘーズは、JIS K7105 (1981年) に準じて測定して得られる値である。該測定に用いられる装置としては、例えば、日本電色工業 (株) 製 ND-300A が挙げられる。

【0111】

本発明の樹脂組成物を成形してなる成形体は、さらに塗装および/または印刷を施して成形物品とすることができる。

該成形体の塗装方法としては、例えばエアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装および刷毛塗りが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0112】

塗料としては、ポリエステルメラミン塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料およびアクリルウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料が挙げられる。

塗装膜厚（乾燥後膜厚）は、目的に応じて適宜選択することができるが通常10～50 μm 、塗膜物性の観点から好ましくは15～40 μm である。

また、該成形体に印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられる印刷法であればいずれも用いることができ、例えばグラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、パッド印刷、ドライオフセット印刷およびオフセット印刷が挙げられる。

印刷インキとしてはプラスチックの印刷に通常用いられるもの、例えばグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、パッドインキ、ドライオフセットインキおよびオフセットインキが使用できる。

【0113】

さらに、(B)は、公知の塗料に添加したり、溶剤（例えばキシレンおよびトルエン）を加えて帯電防止用の塗料としても用いることができる。

公知の塗料としては、前記の塗料等が挙げられる。

公知の塗料に(B)を添加する場合の割合は、公知の塗料の固形分重量に基づいて帯電防止性の観点から好ましくは5～60%、さらに好ましくは10～50%、とくに好ましくは15～40%である。

また、(B)に溶剤を加えて塗料とした場合の(B)の濃度は、帯電防止性の観点から好ましくは20～60重量%、さらに好ましくは25～55重量%、とくに好ましくは30～50重量%である。

【0114】

以下実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は重量部を表す。

製造例1

ステンレス製のオートクレーブに、アセトニトリル/メタノール混合溶剤（混合重量比50/50、以下同じ。）100部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、加圧密閉下、内容物温度を100℃とした。ついで、スチレン70部とビニルナフタレン18部の混合物、および末端にカルボキシル基を有する重合開始剤〔商品名：V501、和光純薬工業（株）製、以下同じ。〕10部をアセトニトリル/メタノール混合溶剤100部に溶解した溶液をそれぞれ同時に1時間かけて滴下した後、100℃で1時間攪拌混合した。その後、溶剤を減圧留去して、スチレン-ビニルナフタレン共重合体(a1-1)95部を得た。(a1-1)のMnは1,730、体積固有抵抗値は $8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0115】

製造例2

ステンレス製のオートクレーブに、(a1-1)39部とビスフェノールAのEO付加物(a2-1)(Mn1,700、体積固有抵抗値 $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱減量開始温度280℃)40部、ポリカーボネート樹脂〔商品名：ノバレックス7025A、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製、後述の(B1)に同じ。以下同じ。〕21部およびジブチルスズオキサイド0.5部を一括して仕込み、245℃、0.13 kPa以下の減圧下で攪拌、混合しながら5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。該ポリマーをベルト上にストランド状に取り出し、ペレット化することによってブロックポリマー(A1)を得た。(A1)の屈折率は1.583、SP値は10.4であった。

【0116】

製造例3

ステンレス製のオートクレーブに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル（体積固有抵抗値 $5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）38部とビスフェノールAのEO付加物(a2-1)40部、エチレングリコール8部、ポリカーボネート樹脂13部および酢酸亜鉛0.5部を一

括して仕込み、250℃、0.13kPa以下の減圧下で攪拌、混合しながら5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。該ポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってブロックポリマー(A2)を得た。(A2)の屈折率は1.587、SP値は11.5であった。

【0117】

製造例4

製造例3において、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、ビスフェノールAのEO付加物、エチレングリコールおよびポリカーボネート樹脂の使用量をそれぞれ37部、43部、8部および13部に変えた以外は製造例3と同様に行い、ペレット化したブロックポリマー(A3)を得た。(A3)の屈折率は1.574、SP値は11.4であった。

【0118】

製造例5

製造例3において、ポリカーボネート樹脂を用いないこと以外は製造例3と同様に行い、ペレット化したブロックポリマー(A4)を得た。(A4)の屈折率は1.587、SP値は11.5であった。

【0119】

製造例6

製造例1において、スチレン、ビニルナフタレンおよび重合開始剤の使用量をそれぞれ73部、11部および16部に変えた以外は製造例1と同様に行い、スチレン-ビニルナフタレン共重合体(a1-2)を95部得た。(a1-2)のMnは1,400、体積固有抵抗値は 1×10^{15} であった。

【0120】

製造例7

ステンレス製のオートクレーブに、(a1-2)40部とビスフェノールAのEO付加物(a2-2)(Mn1,800、体積固有抵抗値 $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱減量開始温度280℃)51部、ポリカーボネート樹脂10部およびジブチルスズオキシド0.5部を一括して仕込み、245℃、0.13kPa以下の減圧下で攪拌、混合しながら5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。該ポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってブロックポリマー(A5)を得た。(A5)の屈折率は1.539、SP値は10.1であった。

【0121】

製造例8

ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム83.5部、テレフタル酸16.5部、酸化防止剤〔商品名：イルガノックス1010、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製〕0.3部および水6部を一括して仕込み、オートクレーブ内を窒素置換後、220℃で加圧(0.3~0.5MPa)密閉下4時間攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価112のポリアミド96部を得た。次にビスフェノールAのEO付加物(a2-3)(Mn2,000、体積固有抵抗値 $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱減量開始温度280℃)192部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、0.13kPa以下の減圧下で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。該ポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってブロックポリマー(A6)を得た。(A6)の屈折率は1.503、SP値は10.1であった。

【0122】

実施例1~3、比較例1~3

表1に示す配合処方に従って、ポリマー(A1)~(A6)のいずれかと透明性樹脂〔後述の(B1)または(B2)〕をヘンシェルミキサーで3分間ブレンドした後、ペント付き2軸押出機にて、回転速度100rpm、滞留時間3分間の条件で、(B1)を用いる場合は280℃、(B2)を用いる場合は260℃で熔融混練して、樹脂組成物(実施例1~3、比較例1~3)を得た。

【0123】

【表1】

			屈折率	SP値	実施例			比較例		
					1	2	3	1	2	3
配 合 組 成 入 部 V	ブロック ポリマー (A)	A1	1.583	10.4	10					
		A2	1.587	11.5		10				
		A3	1.574	11.4			10			
		A4	1.587	11.5				10		
		A5	1.539	10.1					10	
		A6	1.503	10.1						10
	透明性 樹脂 (B)	B1	1.585	11.2	90	90		90	90	
		B2	1.576	12.4			90			90
屈折率差 (A)－(B)					-0.002	0.002	-0.002	0.002	-0.046	-0.073
SP値差 (A)－(B)					-0.8	0.3	-1.0	0.3	-1.1	-2.3

【0124】

(B1) : ポリカーボネート樹脂 [商品名: ノバレックス7025A、三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、屈折率1.585、SP値11.2]

(B2) : ポリエチレンテレフタレート樹脂 [商品名: バイロペットEMC307、東洋紡績(株)製、屈折率1.576、SP値12.4]

【0125】

性能試験

上記で得られた樹脂組成物について、それぞれ射出成形機 [PS40E5ASE、日精樹脂工業(株)製] を用い、所定のシリンダー温度 [(B1) 含有樹脂組成物は280℃、(B2) 含有樹脂組成物は260℃および金型温度 [(B1) 含有樹脂組成物は110℃、(B2) 含有樹脂組成物は90℃] で各成形体を作成し、これらを用い以下の方法に従って、透明性、機械特性、帯電防止性、耐水性および塗装性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0126】

[1] 透明性

(1) 全光線透過率

試験片 (40×40×2mm) を用い、曇度計 [日本電色工業(株)製、型式NDH-1001DP、以下同じ。] を使用し、JIS K7105 (1981年) に準拠して測定した。

(2) ヘーズ

試験片 (40×40×2mm) を用い、曇度計を使用し、JIS K7105 (1981年) に準拠して測定した。

【0127】

[2] 機械特性

(1) 衝撃強度

ASTM D256 (ノッチ付、3.2mm厚) Method Aに準拠して測定した。

(2) 曲げ弾性率

試験片(100×10×4mm)を用いて、ASTM D790(支点間距離60mm)に準拠して測定した。

【0128】

[3] 帯電防止性

(1) 表面固有抵抗値

試験片(100×100×2mm)を用い、超絶縁計[東亜電波工業(株)製DSM-8103(平板試料用電極SME-8310)、以下同じ。]により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した(ASTM D257に準拠)。

(2) 水洗後の表面固有抵抗値

斜めに立てかけた試験片(100×100×2mm)の表面を、流量100ml/分のイオン交換水(23℃)100mlで水洗し、その後循環乾燥機内80℃で3時間乾燥する。該水洗-乾燥の操作を10回繰り返した試験片について、(1)と同様に超絶縁計により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で表面固有抵抗値を測定した(ASTM D257に準拠)。

【0129】

[4] 耐水性

直径15cm、高さ20cmのポリプロピレン製の蓋付き容器に深さ15cmまで水道水を入れ40℃に温度調整し、その中に試験片(100×100×2mm)を、水面下約5cmで水平に沈めた状態で120時間保持し、表面状態を目視観察することによって以下の基準で評価した。

評価基準

○ 評価前後で、変化なし

× イボ状のふくれ、または表面が凸凹した荒れあり

【0130】

[5] 塗装性

試験片(100×100×2mm)をアースし、空気流併用静電霧化静電塗装機[日本ランズバーグ(株)製ターボニアGミニベル型自動静電塗装装置]を用いて試験片に静電塗装した(印加電圧:-90KV、吐出量:100cc/分、回転数:24,000rpm、霧化頭径:70mm、2液ウレタン塗料:日本油脂(株)製ハイウレタン#5000)。塗装した試験片を80℃で2時間、焼き付け処理した後、以下の試験を行った。なお、試験片はいずれもコロナ処理装置[春日電機(株)製HFS-202]を用いてコロナ放電処理(30V×10A=300W、1秒間処理)を行った後に静電塗装を行った。

(1) 一次密着性

塗装試験片の塗膜面についてJIS K5400(1990年)の8.5.2基盤目テープ法に準拠して付着性(一次密着性)の試験を行った。

(2) 塗膜の耐水性

直径15cm、高さ20cmのポリプロピレン製の蓋付き容器に深さ15cmまで水道水を入れ40℃に温度調整し、塗装試験片を水面下約5cmで水平に沈めた状態で240時間保持後、(1)と同様に付着性(一次密着性)の試験を行った。

(3) 塗着効率

以下の式に従って求めた。

$$\text{塗着効率 (\%)} = (\text{試験片の塗装後重量} - \text{試験片の塗装前重量}) \times 100 \\ \div (\text{吐出した塗料の絶乾重量})$$

なお、吐出した塗料の絶乾重量は、以下の方法で求めた。

塗料10gを直径15cm、深さ1cmのシャーレに入れ、循環乾燥機で80℃、2時間乾燥し、乾燥後の塗料の重量(W1)を測定し、次の式に従って算出した。

吐出した塗料の絶乾重量＝塗装試験で吐出した塗料の重量×(W1)／10

【0131】

【表2】

	透明性		機械特性		帯電防止性		耐水性	塗装性		
	全光線透過率	ヘーズ	衝撃強度	曲げ弾性率	表面固有抵抗値	水洗後の表面固有抵抗値		一次密着性	塗膜の耐水性	塗着効率
	%	%	J/m	MPa	Ω	Ω				%
実施例1	85	1.2	790	2,200	2×10^{11}	2×10^{11}	○	100/100	100/100	83
実施例2	89	0.6	800	2,200	1×10^{11}	1×10^{11}	○	100/100	100/100	85
実施例3	84	2.1	100	2,300	1×10^{11}	1×10^{11}	○	100/100	100/100	85
比較例1	89	0.6	550	1,800	1×10^{11}	1×10^{11}	○	100/100	100/100	85
比較例2	78	55.0	400	1,400	7×10^{13}	8×10^{13}	×	75/100	63/100	61
比較例3	68	65.0	40	1,500	8×10^{13}	9×10^{13}	×	100/100	100/100	59

【0132】

表2から明らかなように、実施例1～3の樹脂組成物からなる成形体は、比較例1～3の樹脂組成物からなる成形体と比較して、透明性に優れ、機械特性、帯電防止性、耐水性および塗装性にも優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0133】

本発明の樹脂組成物を成形してなる成形体は、優れた永久帯電防止性、機械特性および透明性を有すると共に、塗装性および印刷性に優れる。このことから、本発明の樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形およびフィルム成形（例えばキャスト法、テンター法およびインフレーション法）等の各種成形法で成形される、家電・OA機器、ゲーム機器および事務機器などのハウジング製品、ICトレイ等の各種プラスチック容器、各種包材用フィルム、床材用シート、人工芝、マット、並びに自動車部品等の各種成形体用の材料として幅広く用いることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 透明性を有し、かつ永久帯電防止性および機械特性に優れた成形体用の熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 1. 540以上の屈折率および9.5～16.0のSP値を有する透明性樹脂(B)と、 $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を有する芳香環含有親油性ブロック(a1)、 $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値と空気中で250～380℃の熱減量開始温度を有する親水性ブロック(a2)および1.540以上の屈折率を有し、(B)との溶解度パラメーター(SP値)の差が0～0.5である透明性樹脂ブロック(b)で構成されるブロックポリマー(A)とからなり、(A)と(B)の、屈折率の差が0.01以下、かつSP値の差が1.5以下である透明性樹脂組成物。

特願 2 0 0 3 - 3 7 3 7 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 2 8 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
氏 名 三洋化成工業株式会社